

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2004-339422
(P2004-339422A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00	CO8L 101/00	4J002
CO8K 3/00	CO8K 3/00	5G301
HO1B 1/06	HO1B 1/06	5HO29
// HO1M 10/40	HO1M 10/40	A Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-139969 (P2003-139969)	(71) 出願人	000005887
(22) 出願日	平成15年5月19日 (2003.5.19)		三井化学株式会社
			東京都港区東新橋一丁目5番2号
		(72) 発明者	高木 斗志彦
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	芳賀 康彦
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	福田 和幸
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	田實 佳郎
			山形県米沢市城南4-3-6 山形大学工学部
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質フィルム

(57) 【要約】

【課題】 イオン導電性に優れた高分子固体電解質フィルムを提供する。

【解決手段】 粒径500nm以下のカチオン性無機微粒子（A）、電解質塩（B）、電解質を固溶化できる高分子化合物（C）からなる高分子固体電解質フィルムであり、このフィルムを延伸処理することによりさらにイオン導電性が向上する。ここでカチオン性無機微粒子（A）は、リン酸カルシウムまたは無機酸化物であり、電解質塩（B）が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩から選ばれる1種以上の塩であり、高分子化合物（C）が、ポリエーテル系高分子化合物、ポリビニルアルコール系高分子化合物、ポリエステル系高分子化合物、ポリカーボネート系高分子化合物、ポリイミン系高分子化合物、ポリスルフィド系高分子化合物から選ばれる1種以上の高分子化合物が好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒径が 5 0 0 n m 以下のカチオン性無機微粒子（A）、電解質塩（B）、電解質塩（B）を固溶化できる高分子化合物（C）からなる高分子固体電解質フィルム。

【請求項 2】

カチオン性無機微粒子（A）が、リン酸カルシウムである、請求項 1 記載の高分子固体電解質フィルム。

【請求項 3】

カチオン性無機微粒子（A）が、無機酸化物である、請求項 1 記載の高分子固体電解質フィルム。

10

【請求項 4】

電解質塩（B）が、アルカリ金属塩、4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩から選ばれる 1 種以上の塩である、請求項 1 ～ 3 記載の高分子固体電解質フィルム。

【請求項 5】

高分子化合物（C）が、ポリエーテル系高分子化合物、ポリビニルアルコール系高分子化合物、ポリエステル系高分子化合物、ポリカーボネート系高分子化合物、ポリイミン系高分子化合物、ポリスルフィド系高分子化合物から選ばれる 1 種以上の高分子化合物である、請求項 1 ～ 4 記載の高分子固体電解質フィルム。

【請求項 6】

電解質塩（B）がリチウム塩である、請求項 1 ～ 5 記載の高分子固体電解質フィルム。

20

【請求項 7】

延伸処理を施されたことを特徴とする、請求項 1 ～ 6 記載の高分子固体電解質フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、5 0 0 n m 以下のカチオン性の無機微粒子と電解質塩（B）と高分子化合物（C）とを複合化した、イオン導電性に優れた高分子固体電解質フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

イオン導電体は、イオンを速く拡散させるために、電解質溶液や熔融塩のような液体状態である場合が多い。電池やキャパシタなどに液状のイオン導電体が通常用いられているのはこのためである。イオン導電体を固体化できれば、液漏れを完全に防ぐことができ、薄膜化や大面積化などが容易になる。しかしながら、イオンは電子と違って質量を持つため、導電体にはイオンを移動する自由度が要求される。高分子固体電解質は、1 9 7 3 年にポリエチレンオキシド（PEO）とアルカリ金属塩の錯体が比較的高いイオン導電性を示すことが W r i g h t らにより初めて報告された。これは、高分子に固有の性質である T g 以上の温度で分子鎖が液体のように動きまわるが、巨視的には架橋構造により形状を保つことができる特長を利用したものである。次いで、1 9 7 9 年に A r m a n d らにより PEO とリチウム塩の複合体はリチウム二次電池に応用できることが提案され、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどの有機溶媒に L i 塩を溶解した電解質では基本的には不可能な、液漏れや引火の危険性を完全に抑えることができる材料として注目を集め、PEO 系の高分子を中心に数多くの研究が行われてきた。しかしながら、現在最も高いイオン導電度を示す、柔軟な PEO を側鎖や分岐構造に導入したポリマーにおいても、高温領域では比較的高いイオン導電度を示すが、室温では十分なイオン導電度を示すものはない。

30

40

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、薄膜化や大型化など加工性に伴う高分子化合物（C）の長所を失うことなく、イオン導電度を向上させる新規な高分子固体電解質フィルムを提供することにある。

50

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、無機微粒子をナノメートルサイズで高分子化合物（C）と複合化した有機／無機複合フィルムにおいて、無機微粒子をフィルム内で配向させることにより、上記目的にかなう材料になることを見出し、本発明に至った。すなわち、

（１）粒径が500nm以下のカチオン性無機微粒子（A）、電解質塩（B）、電解質塩（B）を固溶化できる高分子化合物（C）からなる高分子固体電解質フィルム、

（２）カチオン性無機微粒子（A）が、リン酸カルシウムである、（１）の高分子固体電解質フィルム、

（３）カチオン性無機微粒子（A）が、無機酸化物である、（１）の高分子固体電解質フ 10
ィルム、

（４）電解質塩（B）が、アルカリ金属塩、４級アンモニウム塩、４級ホスホニウム塩から選ばれる１種以上の塩である、（１）～（３）の高分子固体電解質フィルム、

（５）高分子化合物（C）が、ポリエーテル系高分子化合物、ポリビニルアルコール系高分子化合物、ポリエステル系高分子化合物、ポリカーボネート系高分子化合物、ポリイミン系高分子化合物、ポリスルフィド系高分子化合物から選ばれる１種以上の高分子化合物である、（１）～（４）の高分子固体電解質フィルム、

（６）電解質塩（B）がリチウム塩である、（１）～（５）の高分子固体電解質フィルム、

（７）延伸処理を施されたことを特徴とする、請求項１～６記載の高分子固体電解質フィ 20
ルムである。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明は、ナノメートルサイズのカチオン性無機微粒子を複合化した高分子フィルムに電解質塩（B）を固溶化したものがイオン導電性を向上させる効果があることを見出し、さらに、無機微粒子をフィルム内で配向させるとさらにその効果が増大することを見出し本発明に至った。

【 0 0 0 6 】

カチオン性の無機微粒子（A）

本発明で使用するカチオン性の無機微粒子（A）は、リン酸カルシウムおよび、無機酸 30
化物から選ばれる１種以上の微粒子である。本発明においてカチオン性の微粒子であることは、便宜的には電気泳動法を用いた分散系でのゼータ電位測定により確かめることができ、プラスのゼータ電位を示す微粒子を意味する。カチオン性の微粒子が、アニオン性の高分子化合物（C）やアニオン性の界面活性剤などの低分子化合物を吸着した場合には、マイナスのゼータ電位を示す場合があるが、本発明で規定されるカチオン性微粒子とは、そのような高分子化合物（C）や低分子化合物が粒子表面に吸着されない状態でプラスのゼータ電位を示す微粒子も含まれる。また、微粒子のゼータ電位は、溶媒の種類や溶液pHにも影響を受けるものがある。本発明のカチオン性無機微粒子は、pH2以下、好ましくはpH5以下、より好ましくはpH7以下の条件下でプラスのゼータ電位を示すもの 40
である。

【 0 0 0 7 】

リン酸カルシウム

本発明のリン酸カルシウムは、リン酸に由来する部分とカルシウム原子の合計が50重量%以上含まれるものである。例としてはヒドロキシアパタイト、フッ素アパタイト、塩素アパタイト、炭酸含有アパタイト、マグネシウム含有アパタイト、鉄含有アパタイト等のアパタイト化合物、リン酸三カルシウム等が挙げられる。

【 0 0 0 8 】

本発明のリン酸カルシウムに含まれるアパタイト化合物は、基本組成が $M_x(RO_4)_yX_z$ で表される。Mサイトがカルシウムイオン（ Ca^{2+} ）、 RO_4 サイトがリン酸イオン（ PO_4^{3-} ）、Xサイトが水酸イオン（ OH^- ）の場合には、 $x=10$ 、 50

y = 6、z = 2 となり、一般的にヒドロキシアパタイト (HAp) と呼ばれる化合物である。M、RO₄、X の各サイトは種々のイオン等と置換が可能であり、また、空孔ともなり得るものである。置換量および空孔量はそのイオン等の種類により異なるが、リン酸に由来する部分とカルシウム原子の合計が 50 重量% 以上含まれていれば他のイオン等と置換されていても、空孔であっても差し支えない。

【 0009 】

リン酸に由来する部分とカルシウム原子の合計が 50 重量% を下回るとリン酸カルシウムとしての特性が失われることがあるために好ましくない。M サイトは基本的に Ca²⁺ であるが、置換可能なイオン種の例として、H⁺、Na⁺、K⁺、H₃O⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Hg²⁺、Ra²⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Y³⁺、Ce³⁺、Nd³⁺、La³⁺、Dy³⁺、Eu³⁺、Zr⁴⁺ 等があげられる。RO₄ サイトは基本的に PO₄³⁻ であるが、置換可能なイオン種の例として、SO₄²⁻、CO₃²⁻、HPO₄²⁻、PO₃F²⁻、AsO₄³⁻、VO₄³⁻、CrO₄³⁻、BO₃³⁻、SiO₄⁴⁻、GeO₄⁴⁻、BO₄⁵⁻、AlO₄⁵⁻、H₄O₄⁴⁻ 等があげられる。X サイトに入るイオン種や分子の例として、OH⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、O₂⁻、CO₃²⁻、H₂O 等があげられる。

【 0010 】

本発明の高分子固体電解質中に含まれるリン酸カルシウムの粒径は 500 nm 以下、好ましくは 250 nm 以下である。粒径が 500 nm を越えるとイオン導電性の改善効果が十分ではないため適当ではない。また、リン酸カルシウム結晶構造についてはいかなるものでもよく、非晶質でもよい。さらに、リン酸カルシウムの形状についても特に制限はなく、球形、針状、柱状、不定形等いかなる形状でもかまわない。粒径分布についても、粒径が 500 nm 以下であれば特に制限はない。ここで用いる粒径とは、粒子の長軸の平均径を示す。

【 0011 】

高分子化合物 (C) / リン酸カルシウム微粒子分散水溶液

リン酸カルシウム微粒子と高分子化合物 (C) とを均一に混合・分散する方法として、高分子化合物 (C) にリン酸カルシウム微粒子を溶融混練する方法や、高分子化合物 (C) 溶液中にリン酸カルシウムを混合して機械的に攪拌・分散する方法や、あるいは高分子化合物 (C) 存在下にリン酸カルシウムを生成させる方法などがあり、用いる高分子化合物 (C) の種類により適宜選択される。それらの中でも、カルボキシル基を含有する水溶性または水分散性の高分子存在下にリン酸カルシウム微粒子を製造することで分散性に優れた複合体をつくることのできる。リン酸カルシウムの製造方法はカルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物 (C) 存在下に製造可能な方法であればいかなる製造方法でもかまわないが、所謂湿式法 (液相法 / 沈殿法) が好ましい。湿式法は、カルシウム化合物 (懸濁) 水溶液とリン酸あるいはリン酸塩水溶液を混合することによりリン酸カルシウムを合成する方法であり、一般的には両液を同時滴下か、一方の溶液の中へ他方の溶液を滴下する方式がとられる。滴下時間については特に制限はないが、概ね 5 分 ~ 24 時間である。反応は滴下終了後、必要に応じて熟成させる。

【 0012 】

カルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物 (C) はリン酸カルシウムが生成する反応液中に存在させればよく、カルシウム化合物 (懸濁) 水溶液、リン酸あるいはリン酸塩水溶液いずれかに混合しておいてもよいし、両方に混合しておいてもよい。また、両者とは別に独立して反応器の中へ連続的あるいは断続的に添加してもよい。但し、未ケン化部含量が多い (概ね 5 ~ 60 モル%) カルボキシル基変性ポリビニルアルコールを複合化する場合など、アルカリ加水分解反応を受ける成分を高分子化合物 (C) の中に含有するものに関しては、特に原料として水酸化カルシウム等のアルカリ性の高い物質をカルシウム源として用いる場合には注意が必要である。例えば水酸化カルシウムとカルボキシル基変性ポリビニルアルコールとを混合しておくと、未ケン化部の加水分解反応が副

反応として生じるため問題となることがある。このような場合には、水酸化カルシウムが加水分解反応で消費される分量のリン酸が過剰になるため反応液のpH低下を招き、リン酸カルシウムの生成が不完全になるとともに、複合化が不良になり、反応液の分離、沈降を生じることがある。この問題を解決するには水酸化カルシウムとカルボキシシル基変性ポリビニルアルコールを分けて両者あるいは一方を滴下すればよく、リン酸カルシウムの反応が優先するため副反応を抑えることができる。この方法により未ケン化部を含有するカルボキシシル基変性ポリビニルアルコール／リン酸カルシウム分散水溶液が製造できる。ケン化により生じる酢酸ナトリウム等の影響が問題にならない場合には、未ケン化部に相当する量のアルカリを添加して予めケン化反応を行った後に複合化反応を行ってもよいが、不純物による影響を抑えることができるため、完全ケン化タイプのカルボキシシル基変性ポリビニルアルコールを用いるほうが好ましい。

10

【 0 0 1 3 】

合成に用いるカルシウム塩としては、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム・2水和物等があげられる。リン酸塩としては、リン酸2水素アンモニウム、リン酸水素2アンモニウム、およびアンモニウム塩以外のこれらのナトリウム、カリウム塩等があげられる。目的とする化合物以外の、反応に伴ない副生する有機あるいは無機塩は、用途によっては除去する必要があり、その際は透析など既知の方法で脱塩する。リン酸カルシウムを目的化合物とする場合には、水酸化カルシウムとリン酸を原料にすれば副生塩は発生しないため特に好ましい。また、リン酸カルシウムの中でもアパタイト構造をとるものはその構造の柔軟さから前述のように各種イオンと置換できることが知られており、必要に応じてカルシウムおよびリン酸以外のイオン種を含む化合物を併用することもできる。

20

【 0 0 1 4 】

通常は反応溶液を所定温度に保つことにより反応を行う。反応中同一温度に保つ必要はなく、反応の進行にともない適宜変えてよく、必要に応じて加熱あるいは冷却しながら行う。反応温度により生成するリン酸カルシウム粒子の大きさが変化するため、反応温度を変えることにより粒径を変えることができ、その結果分散水溶液から作成されるフィルムの透明性を加減することも可能である。反応温度は概ね5～95℃の範囲にある。反応器内の雰囲気は特に限定はなく通常は空気中で行われるが、リン酸カルシウムの組成をコントロールするには窒素ガスのような不活性ガスで置換した方がよい。合成時間は特に限定はないが、滴下、熟成時間を合わせて概ね1～120時間である。

30

【 0 0 1 5 】

攪拌方法については、均一に混合される方法であれば特に制限はなく、例として回転による方法、超音波による方法等があげられる。攪拌羽根を用いたバッチ式の反応容器を用いる場合、攪拌羽根の形状や溶液粘度等に影響されるため一概にはいえないが、攪拌速度は概ね30～10000rpmの範囲である。

【 0 0 1 6 】

反応溶媒としては水を用いるが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の有機溶剤を併用してもよい。

40

【 0 0 1 7 】

合成する際の濃度は特に制限はないが、リン酸カルシウムとカルボキシシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物(C)の固形分を合わせて概ね0.5～60重量%の範囲であり、好ましくは1～50重量%の範囲にある。50重量%を越えると分散溶液の粘度が高くなり、取り扱いが困難となる場合がある。

【 0 0 1 8 】

リン酸カルシウムは、反応時のpHにより生成するリン酸カルシウムの種類が異なるため、特定の種を製造する場合にはpHを調整しながら行うこともある。pH調整はアンモニアガス、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等により行うことができる。特に、▲1▼目的化合物がpH変化により溶解する場合、▲2▼カルボキシシル基の解離状

50

態変化により複合体が分離するような場合には厳密にpH調整を行う必要がある。例えば、ヒドロキシアパタイト（リン酸カルシウム）の場合には、反応後は▲2▼の理由からpH5以下にならないように適宜アルカリを添加して調整する。

【0019】

かくして得られる安定性に優れるカルボキシル基を含む水溶性または水分散性の高分子化合物（C）／リン酸カルシウム微粒子分散水溶液は均一なエマルジョン溶液であり、長時間静置しておいても沈降、分離を起こさない。ここで言う安定性に優れるものとは、製造後沈降あるいは分離する固形物重量が、1ヶ月経過した時点で1重量%以下のもの、あるいは2000rpmで10分間遠心処理を行っても沈降や分離を起こさないものを言う。

【0020】

無機酸化物

本発明で使用される無機酸化物は、固相法、気相法または液相法で製造される、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、CeO₂、H₂O₃、Bi₂O₃、Y₂O₃、SnO₂、ZnO、CuO、CoO、BaTiO₃、LiNbO₃、KTaO₃、In₂O₃、LiAlO₂、あるいはこれらの複合体として例示される、公知の方法によって製造される粒径が500nm以下の微粒子である。本発明はpH7以下の分散液中でプラスのゼータ電位を示す微粒子を用いる点に特徴があるが、一般に微粒子単体ではマイナスのゼータ電位を示すものが多いため、粒子表面を改質する必要がある。例えば、公知の方法で製造された微粒子を、アルミニウムやカルシウムなどの異種金属化合物またはアミノ基をもつシランカップリング剤などで表面を処理することによりカチオン性を付与することができ

10

20

【0021】

無機酸化物微粒子と高分子化合物（C）と電解質塩（B）との複合化方法

無機酸化物微粒子と高分子化合物（C）と電解質塩（B）との複合化方法は、高分子化合物（C）を溶融下に微粒子と電解質塩（B）とを同時あるいは逐次混合する方法、あるいは高分子化合物（C）溶液と電解質塩（B）とを相溶する溶媒中で微粒子を同時あるいは逐次混合する方法がある。微粒子があらかじめ溶媒中に分散した状態のものを使用する場合には、主に後者の方法がとられ、混合後キャストすることによって高分子固体電解質フィルムを作成することができる。微粒子が粉体の場合には、粒子が凝集して二次粒子となっている場合が多く、そのような状態のままで混合すると500nm以上大きさの粒子となってしまうので好ましくない。そのような場合には、一次粒子の大きさで均一に分散するため、高圧下、あるいは高剪断下に混合する必要がある。また、より均一な分散状態とするには、高分子化合物（C）の溶液中で、無機酸化物微粒子を液相法で合成する方法が用いられる。

30

【0022】

高分子化合物（C）と電解質塩（B）とを相溶する溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ジクロロメタン、クロホルム、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、アセトンメチルエチルケトン、シクロペンタノン、スルホランなどが挙げられる。

40

【0023】

液相法は金属の有機および無機物を加水分解して縮合する、いわゆるゾルーゲル反応で無機酸化物を作る方法が好適である。この方法では、高分子化合物（C）溶液と混和する金属化合物を出発原料として、高分子化合物（C）存在下にゾルーゲル反応を行うと、高分子化合物（C）と微粒子の相分離が抑制され、微粒子がより均一に分散したフィルムを得ることができる場合がある。用いられる金属化合物は、テトラメトキシシラン（TMOS）、テトラエトキシシラン（TEOS）、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシ

50

シラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、イソプロ
ピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン
、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラ
ン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、
ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、
フェニルトリエトキシシラン、2- (3, 4エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシ
シシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピル
リエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシ
シプロピルメチルジエトキシシラン、 p -スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロ
キシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシ
ラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピル
リエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロ
ピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプト
ロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-イソ
シアネートプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類や、テトラメトキシチタ
ン、テトラエトキシチタン、チタニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド、ジ
ルコニウムテトラ- n -ブトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、バナジルエ
トキシド、バリウムイソプロポキシド、カルシウムエトキシドなどの金属アルコキシド類
、四塩化ケイ素、四塩化ジルコニウム、四塩化チタン、塩化アルミニウムなどの塩化物、
オキシ塩化ジルコニウム、オキシ塩化アルミニウムなどのオキシ塩化物、硝酸イットリウ
ムや硝酸ニッケルなどの硝酸塩、インジウムアセチルアセトネートや亜鉛アセチルアセト
ネートなどの金属アセチルアセトネート、酢酸鉛、ステアリン酸イットリウム、シュウ酸
バリウムなどの金属カルボキシレートなどをあげることができる。

10

20

30

【 0 0 2 4 】

気相法、固相法、液相法で作成される無機酸化物微粒子は pH 7 以下ではアニオン性を示
すものが多い。カチオン性粒子とするためには、微粒子表面を異種金属 (塩) で修飾する
方法や、アミノ基を有するアルコキシシランを反応により導入する方法がとられる。後者
は、アルコキシシランの種類を変えることで、微粒子表面に種々の官能基を導入できる利
点がある。液相法の場合には、微粒子をつくる過程でアミノ基を有するアルコキシシラン
を共存させて反応することもある。

30

【 0 0 2 5 】

上記アミノ基を有するアルコキシシランは、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-
アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-
アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 N -2 (アミノエチル) 3-アミノプロピル
メチルジメトキシシラン、 N -2 (アミノエチル) 3-アミノプロピルトリメトキシシラ
ン、2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエ
トキシシラン、2- (2-アミノエチルチオエチル) トリエトキシシラン、 p -アミノフ
ェニルトリメトキシシラン、 N -フェニル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
、 N -フェニル-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 N -フェニル-3-アミ
ノプロピルトリメトキシシラン、 N -フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン
等をあげることができるが、これらに限定されるものではなく、これらの中から選ばれる
2 種以上を組み合わせることもできる。

40

【 0 0 2 6 】

また、ゾルーゲル反応も、公知の方法にしたがって実施すれば良い。高分子存在下にゾル
ーゲル反応を行う場合には、高分子化合物 (C) と電解質塩 (B) とをともに溶解できる
溶剤中で、水を微量添加して、必要に応じて酸触媒あるいは塩基触媒を添加して、室温か
ら溶媒の沸点までの温度範囲で攪拌下、必要に応じて脱水しながら行なわれる。なお、通
常電解質塩 (B) は反応終了後に所定量添加して溶解させるが、反応中に共存させておい
てもよい。

【 0 0 2 7 】

50

電解質塩 (B)

本発明で使用する電解質塩 (B) は、高分子固体電解質中での解離定数が高いことが望ましく、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI などのアルカリ金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ などの 4 級アンモニウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ などの 4 級ホスホニウム塩、その他 AgClO_4 などの金属塩が例示される。

【 0028 】

電解質塩 (B) を固溶化できる高分子化合物 (C)

本発明で使用する高分子化合物 (C) は、電解質塩 (B) を高濃度に固溶化できるものであればよく、ポリエーテル系高分子化合物、ポリビニルアルコール系高分子化合物、ポリエステル系高分子化合物、ポリカーボネート系高分子化合物、ポリイミン系高分子化合物、ポリスルフィド系高分子化合物、その他の高分子化合物の中から選ばれる 1 種あるいは 2 種以上の混合物である。

10

【 0029 】

ポリエーテル系高分子化合物の例としては、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシテトラテトラメチレンの単独重合体あるいは共重合体で、末端基がメトキシ基やエトキシ基などのアルコキシ基になっているものが挙げられる。また、ポリビニル、ポリホスファゼン、ポリシロキサン主鎖にポリエーテルセグメントの側鎖をもつ櫛型高分子のなかで、
ポリエーテル成分が重量比で 50% 以上含まれる公知の高分子化合物も含まれる。分子量は固体電解質として形状を保持できる大きさであれば特に問題はなく、5 万以上好ましくは 10 万以上、より好ましくは 30 万以上のものが使用される。

20

【 0030 】

ポリビニルアルコール系高分子化合物は、ケン化度が 70% 以上、重合度が 500 ~ 3000 の範囲にあるものから選ばれる。カルボキシル (塩) 基、スルホン酸 (塩) 基、チオール基、シラノール基、アミノ基などの官能基をもつ変性ポリビニルアルコールもその中に含まれる。特にカルボキシル基を持つものは、前述のように HAp との均一な複合化に顕著な効果を示すため好ましく用いられる。ポリビニルアルコールは一般に水以外の溶媒には不溶であるため、カチオン性の微粒子と電解質とを複合化する際に、水溶液中で混合
される場合がある。高分子固体電解質は微量の水の混入を嫌う場合が多いため、そのようなときには、フィルムの真空乾燥を徹底的に行う処理が必要である。

30

【 0031 】

ポリエステル系高分子化合物は、ポリ-β-プロピオラクトンのような脂肪族のポリエステルが例示される。ポリカーボネート系高分子化合物は、ビスフェノール類とホスゲンとの反応により生成するもの、あるいはビスフェノール類とビスアリールカーボネートとのエステル交換反応により合成されるもので、電解質が分離することなく相溶することが
できるものから選ばれる。ポリイミン系高分子化合物は、ポリエチレンイミンおよびその誘導体が例示される。ポリスルフィド系高分子化合物はポリアルキレンスルフィドが例示される。その他のポリマーとしては、ポリN-ビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリN, N-ジメチルアクリルアミドなどがあげられる。

40

【 0032 】

高分子固体電解質フィルム

カチオン性無機微粒子と電解質塩 (B) と高分子化合物 (C) の比率は、高分子化合物 (C) や電解質塩 (B) の種類により異なるが、フィルムの強度に問題がない場合には、重量比で 5 ~ 45 : 10 ~ 50 : 25 ~ 85 の範囲にある。高分子固体電解質中のカチオン性無機微粒子の量は好ましくは 5 ~ 45 重量%、より好ましくは 10 ~ 40 重量%である。
高分子固体電解質中の電解質塩 (B) の量は好ましくは 10 ~ 50 重量%、より好ましくは 15 ~ 40 重量%である。一般には電解質塩 (B) 濃度が高くなるほどキャリヤ量が増えるため電導度が向上するが、高分子化合物 (C) によっては電解質塩 (B) が高分子

50

の架橋点として作用して高分子鎖の柔軟性を失わせることがあり、その結果イオン移動度が低下するため、添加率には最適範囲が存在する。また、無機微粒子の効果として、イオン伝導度の向上とフィルム強度の向上があるが、量が少なすぎるとその効果が顕著に現れず、逆に多すぎるとフィルムの柔軟性が失われるため好ましくない。

【 0 0 3 3 】

カチオン性無機微粒子と電解質塩 (B) と高分子化合物 (C) の複合体は、熔融状態で作成されるものはそのまま押出し成形してフィルム状に加工することができる。また、ペレット状や粉末状に加工した後に、ホットプレス法などでフィルム状にすることもできる。溶媒中で複合化されるものは、キャスト法で作成し、ガラス、石英、金属、セラミックス、プラスチック、ゴム等の基板、ロール、ベルト等の上に上記の安定な分散液を塗布・製膜し、必要に応じて加熱、減圧、送気、赤外線照射、マイクロ波照射等の処理を行って溶剤を蒸発させることにより製造することができる。塗布方法は特に制限はなく、流し塗り法、浸漬法、スプレー法等があり、バーコーター、スピンコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、スプレーコーター等の公知の塗工機を使用できる。塗布厚み (乾燥前の厚み) は概ね $1 \mu\text{m} \sim 10 \text{mm}$ で、塗布法の選択により任意に厚みを設定できる。溶剤を蒸発させる温度は $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で行い、常圧あるいは減圧下に行う。その際に乾燥空気あるいは乾燥窒素を流通させて乾燥時間を短縮することができる。このフィルムを基材から剥がして使用する場合には、プラスチック製の基材を用いると離型性が良好であるが、その他の基材を用いる場合にも必要に応じて各素材に公知の離型剤を予め塗布するとよい。これらのフィルムを作成する過程では、水の混入を極力避けるために、乾燥雰囲気下を実施されることが望ましい。

【 0 0 3 4 】

高分子固体電解質フィルムの延伸

このようにして得られた高分子固体電解質フィルムは、そのままでも高いイオン電導度を示すが、延伸することによりその性能が大幅に向上する。延伸は、一軸延伸、二軸延伸、多軸延伸の何れでも良い。延伸条件は使用される高分子化合物 (C) により異なり、通常は高分子のガラス転移温度以上で、概ね $40^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で行なわれるが、ガラス転移温度以下のいわゆる冷延伸を行うことも可能である。高温で延伸する場合には必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行なわれる。延伸方法は、公知の方法であればとくに制限はなく、通常はテンター法により $2 \sim 10$ 倍、好ましくは $2 \sim 6$ 倍程度に延伸される。

【 0 0 3 5 】

本発明の高分子固体電解質フィルムは、ナノサイズのカチオン性無機微粒子を高分子化合物 (C) の中に分散させた基材に、電解質塩 (B) を相溶させた構成になっている。カチオン性無機微粒子と高分子化合物 (C) の界面では、微粒子表面と電解質塩 (B) のアニオンとの相互作用が向上するため、カチオンがフリーイオンとなって移動しやすくなっているものと考えられる。また、カチオン性無機微粒子の粒径をナノサイズにして均一に分散させると、界面の比率が飛躍的に増大し、その結果界面の効果が強調されて大きなイオン導電性が発現するものと考えられる。

【 0 0 3 6 】

【 実施例 】

以下に、実施例で本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の例において用いる % は特記のない限り重量基準を示す。

< ヒドロキシアパタイト系高分子固体電解質 >

〔 複合実施例 1 〕

予め蒸留水で溶解しておいたカルボキシル基変性ポリビニルアルコール (P V A K M - 118 ; (株) クラレ社製、ケン化度 97.0 モル %、重合度 1,800) 水溶液 (15.04 %) 66.49 g、蒸留水 256.14 g、イソプロピルアルコール 10.0 g を日本精機社製のマキシムホモジナイザー容器に入れ、10 % 水酸化ナトリウム 0.18 g を加えた後に、水酸化カルシウム 7.375 g を攪拌しながら加えて懸濁液

とした。攪拌速度 10,000 rpm で攪拌しながら、10.5%リン酸水溶液 55.6 g、蒸留水 4.37 g を混合溶解した水溶液を、マイクロチューブポンプを用いて連続的に 1 時間かけて添加した。添加後さらに 15 分間攪拌を行ない、ポリビニルアルコール／リン酸カルシウム微粒子 (50:50) 分散水溶液を得た。反応温度は 40℃ を越えないように適宜冷却した。得られた分散水溶液の pH は 7.24 であった。沈降物の生成はほとんど認められず、数週間静置しても分離、沈降等の変化を起こさずに安定であった。反応液の固形分濃度は 5.2% であった。リン酸カルシウム微粒子の粒径は 30 ~ 230 nm にあり、平均粒径は 78 nm であった。

【 0037 】

[複合実施例 2]

予め蒸留水で溶解しておいたカルボキシル基変性ポリビニルアルコール (PVA KM-118; (株)クラレ社製、ケン化度 97.0 モル%、重合度 1,800) 水溶液 (15.04%) 93.08 g、蒸留水 232.50 g、イソプロピルアルコール 10.0 g を日本精機社製のマキシムホモジナイザー容器に入れ、10%水酸化ナトリウム 0.32 g を加えた後に、水酸化カルシウム 4.425 g を攪拌しながら加えて懸濁液とした。攪拌速度 10,000 rpm で攪拌しながら、10.5%リン酸水溶液 33.36 g、蒸留水 26.64 g を混合溶解した水溶液を、マイクロチューブポンプを用いて連続的に 1 時間かけて添加した。添加後さらに 15 分間攪拌を行ない、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール／リン酸カルシウム微粒子 (70:30) 分散水溶液を得た。反応温度は 40℃ を越えないように適宜冷却した。得られた分散水溶液の pH は 6.57 であった。沈降物の生成はほとんど認められず、数週間静置しても分離、沈降等の変化を起こさずに安定であった。反応液の固形分濃度は 5.2% であった。リン酸カルシウム微粒子の粒径は 30 ~ 250 nm であった。

【 0038 】

[複合実施例 3]

予め蒸留水で溶解しておいたポリビニルアルコール (PVA 117; (株)クラレ社製、ケン化度 97.4 モル%、重合度 1,700) 水溶液 (9.96%) 15.07 g、蒸留水 37.89 g、カチオン性コロイダルシリカ (スノーテックス AK、日産化学 (株) 製、21.3 wt%) 7.04 g、LiN (CF₃SO₂)₂ 1.62 g を加え、室温で良く攪拌して混合した。透明な水溶液で沈降物の生成は認められず、数週間静置しても分離、沈降等の変化を起こさずに安定であった。カチオン性コロイダルシリカの粒径は 10 ~ 20 nm であった。

【 0039 】

[複合比較例 1]

予め蒸留水で溶解しておいたカルボキシル基変性ポリビニルアルコール (PVA KM-118) 水溶液 (15.04%) 12.97 g、蒸留水 52.47 g、LiN (CF₃SO₂)₂ 1.05 g を加え、室温で良く攪拌して混合して、電解質を含有する PVA 水溶液を調製した。

【 0040 】

[複合比較例 2]

予め蒸留水で溶解しておいたカルボキシル基変性ポリビニルアルコール (PVA KM118) 水溶液 (15.04%) 6.48 g、蒸留水 51.49 g、ヒドロキシアパタイト (100X、下関三井化学 (株) 製) 0.98 g、LiN (CF₃SO₂)₂ 1.05 g を加え、室温で超音波照射処理を行って混合し、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール／リン酸カルシウム微粒子 (50:50) 分散水溶液を得た。ミクロンオーダーで微粒子が凝集した、電解質塩 (B) と PVA とを含有する白濁した水溶液を作製した。

【 0041 】

[複合比較例 3]

予め蒸留水で溶解しておいたポリビニルアルコール (PVA 117) 水溶液 (9.96%) 15.10 g、蒸留水 37.67 g、コロイダルシリカ (スノーテックス 20、

10

20

30

40

50

日産化学（株）製、20.6wt%）7.31g、LiN(CF₃SO₂)₂ 1.61gを加え、室温で良く攪拌して混合した。透明な水溶液で沈降物の生成は認められず、数週間静置しても分離、沈降等の変化を起こさずに安定であった。コロイダルシリカの粒径は10～20nmであった。

【0042】

〔フィルム作成例1～2〕

複合化実施例1～2で製造した分散液に、LiN(CF₃SO₂)₂を、表1で示す比率になるように所定量添加して、室温にてよく攪拌して均一に溶解した後、直径90mmのポリメチルペンテン樹脂製のシャーレに入れ、水平台上にのせて乾燥窒素気流下で数日間放置して、透明で柔軟な高分子固体電解質フィルムを得た。シャーレに入れる液量を調節することにより、種々の厚みを持つフィルムを作成した。

10

【0043】

〔フィルム作成例3〕

複合化実施例3で製造した分散液を直径90mmのポリメチルペンテン樹脂製のシャーレに入れ、水平台上にのせて乾燥窒素気流下で数日間放置して、透明で柔軟な高分子固体電解質フィルムを得た。シャーレに入れる液量を調節することにより、種々の厚みを持つフィルムを作成した。

【0044】

〔フィルム作成比較例1～3〕

複合比較例1～3で製造した水溶液を直径90mmのポリメチルペンテン樹脂製のシャーレに入れ、水平台上にのせて乾燥窒素気流下で数日間放置して、比較例2を除いて透明で柔軟なフィルムを得た。比較例2は白濁した不透明なフィルムであったが、ピンホールなどは認められなかった。シャーレに入れる液量を調節することにより、種々の厚みを持つフィルムを作成した。

20

【0045】

〔フィルム作成比較例4～5〕

PVA KM-118水溶液および、複合実施例1で製造したポリビニルアルコール／リン酸カルシウム微粒子（50：50）分散水溶液をそれぞれ、直径90mmのポリメチルペンテン樹脂製のシャーレに入れ、水平台上にのせて乾燥窒素気流下で数日間放置して、透明で柔軟な電解質を含有しないフィルムを得た。シャーレに入れる液量を調節することにより、種々の厚みを持つフィルムを作成した。

30

【0046】

〔フィルム延伸〕

上記フィルムは、作成後さらに60℃で4時間真空乾燥処理を行ない、アルゴン置換ボックス中で保管したものを未延伸フィルムとした。延伸フィルムは、100℃のオーブン中に入れた延伸機にサンプルをセットし、15分間加熱後、4mm/minの速度で4倍に一軸延伸した。比較例2のヒドロキシアパタイト凝集体フィルムのみは2倍以上に延伸できなかった。

【0047】

〔イオン電導度測定〕

表高分子固体電解質フィルムの両面に金を同心円状に真空蒸着して電極とし、外側のリング状の電極をアースにつないで表面電流による影響を受けないようにした。内側の円形電極間に交流を印加して抵抗部分を測定する交流インピーダンス法を用いて行ない、コール・コールプロットの実数インピーダンス切片から計算して求めた。測定は電極を真空下に保持して、室温にて行なった。結果は表1にまとめた。

40

〔ゼータ電位測定〕

複合実施例3および、複合比較例3で得られた微粒子と電解質塩（B）と高分子化合物（C）との混合分散液を必要に応じて適宜希釈し、0.45μmのフィルターでろ過して試料とした。また、ヒドロキシアパタイトの複合化にはアニオン性の高分子化合物（C）を用いたため、電解質塩（B）および高分子化合物（C）を含まないpH7の分散液を調製

50

して試料とした。測定はレーザーゼータ電位計ELS-8000（大塚電子（株）製）を用いて行ない、求められた電気移動度より、Smoluchowskiの式を用いて電位を計算した。結果は表2にまとめた。

〔微粒子の粒径測定〕

リン酸カルシウムについては、複合化した分散水溶液を適宜希釈し、コロジオン膜張銅メッシュ上で乾燥した試料を透過型電子顕微鏡により観察し、紡錘状粒子の長軸径を直接計測することにより求めた。無機酸化物については、動的光散乱式の粒径分布測定装置を用いて測定した。

【 0 0 4 8 】

【 表 1 】

10

表1. 複合フィルムのイオン電導度(室温、真空中)

	微粒子	ポリマー	ポリマー：無機微粒子：LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (重量比)	延伸／未延伸	延伸倍率	イオン電導度 (S/m)
実施例1	HAp	PVA-KM118	32.5：32.5：35.0	未延伸	—	1.1E-04
				延伸	×4.0	5.9E-04
実施例2	HAp	PVA-KM118	45.5：19.5：35.0	未延伸	—	2.0E-05
				延伸	×4.0	1.4E-04
実施例3	スノーテックス AK	PVA-117	32.5：32.5：35.0	未延伸	—	1.8E-06
				延伸	×4.0	2.5E-03
比較例1	—	KM-118	65.0：0：35.0	未延伸	—	9.4E-07
				延伸	×4.0	9.6E-07
比較例2	HAp (凝集体)	KM-118	32.5：32.5：35.0	未延伸	—	2.0E-08
				延伸	<×2.0	—
比較例3	スノーテックス 20	PVA-117	32.5：32.5：35.0	未延伸	—	3.0E-07
				延伸	×4.0	1.5E-05
比較例4	—	KM-118	100：0：0	未延伸	—	1.9E-09
				延伸	×4.0	1.9E-09
比較例5	HAp	KM-118	50.0：50.0：0	未延伸	—	2.2E-10
				延伸	×4.0	2.2E-10

20

※HAp:ヒドロキシアパタイト

※比較例2のフィルムは2倍まで延伸できなかった

【 0 0 4 9 】

【 表 2 】

表2. 微粒子のゼータ電位

No.	微粒子	ポリマー	ポリマー：無機微粒子：LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (重量比)	pH	ゼータ電位 (mV)
1	HAp	—	0：100：0	7.0	8.5
2	スノーテックス AK	PVA-117	32.5：32.5：35.0	4.8	4.5
3	スノーテックス 20	PVA-117	32.5：32.5：35.0	7.2	-5.6

40

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 BE011 BG121 BG131 BJ001 CF191 CG001 CH001 CH021 CH031 CH051
CM011 CN021 CP181 CQ011 DD057 DD087 DE096 DE136 DE146 DE186
DE197 DG037 DH007 DH036 DH046 DJ006 DJ016 DK006 DK007 DM007
EN137 EV257 EV267 EW177 FB076 FB146 FD111 FD117 FD200 FD206
GQ00
5G301 CA01 CA16 CA30 CD01
5H029 AJ06 AM16 DJ09 HJ05